

WEST



Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 9, 1988

PUB-NO: JP363271938A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63271938 A

TITLE: CLEANING OF HARD SURFACE

PUBN-DATE: November 9, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHINDO, AKINORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HOYA CORP

APPL-NO: JP62106069

APPL-DATE: April 28, 1987

INT-CL (IPC): H01L 21/304; B08B 7/00; G03F 1/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the occurrence of new contamination by a method wherein ultraviolet light is irradiated on the hard surface, whereon organic foreign substances exist, of a matter to be cleansed before the matter to be cleansed is cleansed with a cleaning fluid.

CONSTITUTION: In case the hard surface, whereon organic foreign substances exist, of a matter to be cleansed is dried after being cleansed with a cleaning fluid, ultraviolet light is irradiated on the hard surface before the cleaning. That is, by irradiating the ultraviolet light on the matter to be cleansed before the matter to be cleansed is cleansed with the cleaning fluid, the organic foreign substances of a photo resist and so on remaining on the surface of the matter to be cleansed are subjected to chemical change, are decomposed and disappeared on the spot and are brought in a state that they are easy to dissolve or peel with the cleaning fluid in a cleaning treatment to be executed with a cleaning fluid subsequent to that. Thereby, it is eliminated that organic foreign substances remain on the surface of the matter to be cleansed after the matter to be cleansed is subjected to cleaning treatment with a cleaning fluid and the occurrence of new contamination can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-271938

⑬ Int.Cl.⁴H 01 L 21/304
B 08 B 7/00
G 03 F 1/00

識別記号

G C A

庁内整理番号

D-7376-5F
6420-3B
Z-7204-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 硬表面の洗浄方法

⑯ 特 願 昭62-106069

⑰ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑱ 発 明 者 進 藤 昭 則 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

⑲ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

⑳ 代 理 人 弁理士 中村 静男

明 細 書

1. 発明の名称

硬表面の洗浄方法

2. 特許請求の範囲

有機系異物が存在する硬表面を洗浄液により洗浄した後乾燥する洗浄方法において、前記洗浄液による洗浄の任意の工程の前に前記硬表面に紫外線を照射する工程を設けたことを特徴とする硬表面の洗浄方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は硬表面の洗浄方法に係り、詳しくは、例えば半導体プロセスにおいてフォトリソグラフィやフォトリソ、あるいは半導体基板等を洗浄する場合に用いられる湿式洗浄方法に関する。

〔従来の技術〕

従来この種の湿式洗浄方法としては、一般に、被洗浄物を少なくとも2種以上の洗浄液(例えば硫酸、純水、アルコール等)に順次浸漬し、必要に応じて洗浄液中に超音波を伝播させて洗浄処理

した後、アルコール等の蒸気により洗浄液を気化し乾燥する方法が知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記した湿式洗浄方法により被洗浄物を洗浄処理した場合、洗浄処理したにも拘らず、洗浄処理後の被洗浄物に汚れの存在が認められる。その原因として、被洗浄物上に固着している残留レジスト等の有機系異物が上記洗浄処理によって完全には除去されずに洗浄処理後も被洗浄物上に一部残留することが挙げられる。また他の原因として、被洗浄物上に固着している残留レジスト等の有機系異物が洗浄処理に用いられる硝酸等の洗浄液と化学反応して被洗浄物の表面に新たな反応生成物として沈着することが挙げられる。さらにもう1つの原因として、洗浄処理において用いられる異なる種類の洗浄液の化学反応により、被洗浄物の表面に新たな反応生成物が生じることが挙げられる。この異なる種類の洗浄液同志の化学反応による汚れの発生について更に具体的に述べると、この種の被洗浄物の洗浄処理には、

例えば濃硫酸浸漬洗浄とアルコール浸漬洗浄とを組み合わせた洗浄処理が採用されているが、この洗浄処理において、濃硫酸1槽浸漬洗浄後、アルコール1槽浸漬洗浄前に純水3槽による浸漬洗浄が行なわれるが、このような純水洗浄処理を介在させたとしても被洗浄物の表面上に異物等が存在したり、被洗浄物の表面ぬれ性が不均一である場合には、純水洗浄処理後に硫酸が被洗浄物表面に付着残留し、これが次のアルコール浸漬洗浄処理時にアルコールと反応して一種のエステル化反応生成物を生じる。そしてこの場合の反応生成物に起因する汚れは再び硫酸やアルコール等の洗浄液により洗浄処理しても除去することが困難で、特に厄介なものである。

上述の如く従来の湿式洗浄方法では、被洗浄物の表面に固着している有機系異物からなる汚れを完全に除去することは困難であり、この有機系異物と洗浄液との反応、洗浄液同志の反応により新たな汚れが被洗浄物の表面に発生するという問題点があった。

物が残留することがない。

また紫外線照射処理によって前記の有機系異物は洗浄液による洗浄処理時に被洗浄物の表面上に最早存在していないので、有機系異物と洗浄液との化学反応により新たな反応生成物が被洗浄物表面上に形成沈積することもない。

さらに紫外線照射処理によって被洗浄物の表面ぬれ性が改善されるので、洗浄液が被洗浄物表面に均一に行き渡り、洗浄液による洗浄処理を被洗浄物全体に均等に行なうことができるばかりでなく、被洗浄物を洗浄液から引き上げた時に水きれが容易であり、洗浄液が被洗浄物の表面の一部に集中的に残留することがなくなるので、例えば硫酸浸漬洗浄処理とアルコール浸漬洗浄処理とを組み合わせた洗浄方法において、前段の硫酸処理と後段のアルコール処理との間に、被洗浄物表面にわずかに残留する硫酸を除去するための簡易な純水浸漬洗浄処理を設ければ、硫酸とアルコールとの化学反応による新たな汚れの発生も起らない。

〔実施例〕

本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、被洗浄物の表面に固着した有機系異物からなる汚れを完全に除去し得ると共に洗浄処理に伴う新たな汚れの発生のない洗浄方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成させるためになされたものであり、有機系異物が存在する硬表面を洗浄液により洗浄した後に乾燥する洗浄方法において、前記洗浄液による洗浄の任意の工程の前に前記硬表面に紫外線を照射する工程を設けたことを特徴とするものである。

〔作用〕

洗浄液による洗浄前に被洗浄物に紫外線を照射することにより、被洗浄物の表面に残留しているフォトレジスト等の有機系異物が化学変化を受け、その場で分解消失したり、その後の洗浄液による洗浄処理において洗浄液によって溶解又は剥離しやすい状態になるので、被洗浄物の洗浄液による洗浄処理後に被洗浄物の表面上に前記の有機系異

被洗浄物の硫酸洗浄、純水洗浄及びイソプロピルアルコール（以下IPAと略称する）洗浄を順次行なった後、被洗浄物をIPA蒸気を用いて乾燥する従来のフォトマスク洗浄方法において、硫酸洗浄前に被洗浄物を紫外線照射処理する実施例について以下に説明する。

被洗浄物として、周知のレジスト工程、エッチング工程およびフォトレジスト剥離工程を経て得られたフォトマスクを用いた。すなわち、被洗浄物であるフォトマスクは、透光性ガラス基板上にクロム透光性膜を被着してなるフォトマスクブランク上にポジ型フォトレジストであるAZ-1350（ヘキスト社製）を塗布し、所望パターンを有するマスクを介して露光、現像した後、レジストパターンをマスクとして透光性膜をエッチングし、さらにレジストパターンを剥離したものである。

このフォトマスク（大きさ $5 \times 5 \times 0.09$ インチ）4枚を、低圧水銀灯を具備してなる紫外線照射装置（処理室容積： 3240 cm^3 ）内に配置

し、紫外線照射処理を行なった。

処理条件は、以下の通りである。

紫外線源…2537Åの輝線の強度が全体の90%、1849Åの輝線の強度が全体の数%である低圧水銀灯を用いた。

低圧水銀灯に供給する総パワー…770W
ウェットエア…紫外線照射装置のガス導入口から30L/分の流速で導入した。
ウェットエアは紫外線照射時にO₃の発生効率を向上させる作用をする。

処理時間…5分

紫外線照射処理後の被洗浄物を次いで洗浄処理し、乾燥処理した。すなわち、洗浄処理は、被洗浄物を濃度98%の過硫酸1槽に5分間浸漬し、次に純水1槽に30秒間浸漬し、更にIPA1槽に3分間浸漬することにより行なった。なお被洗浄物のIPA槽浸漬に際しては、IPA液中に超音波(45kHzと46kHzの周波数を交互に繰

かつ洗浄処理時の化学反応に伴う新たな反応生成物の発生もないので、洗浄処理後の被洗浄物の清浄性が十分に確保されることが明らかである。

上の実施例では被洗浄物として、ポジ型(光分解型)フォトレジストが残留固着しているフォトマスクを用いたが、本発明の方法においてはネガ型(光硬化型)フォトレジストが残留固着している被洗浄物を洗浄処理することもでき、またレジストがポジ型及びネガ型電子線レジストであっても同様である。

また本発明の方法は、フォトマスクの洗浄に限定されるものではなく、フォトマスクブランク、ガラス基板、透明導電膜付きガラス基板、シリコンウエハ等、更にはカメラレンズ等の光学レンズや眼鏡レンズを被洗浄物とし、これらの表面に付着乃至固着している有機系異物(例えば大気中のごみに由来する汚染物や手指接触による汚染物等)を除去するためにも用いられる。

また紫外線照射条件は、被洗浄物の材質及び洗浄処理前に経てきた工程等により適宜選定しうる。

り返し発生する発振器を使用した。パワーは400Wである。)を伝搬して超音波洗浄を行なった。

前記の洗浄処理後の乾燥処理はIPA槽から引き上げられた被洗浄物をIPA蒸気に曝露することにより行なった。

上記の如く紫外線照射処理後に洗浄、乾燥処理された被洗浄物16枚について、その清浄化の度を観察したが、16枚ともに汚れが認められなかった。

なお、紫外線照射処理を行なわずに同様の洗浄、乾燥処理を行なった被洗浄物15枚についても同様にその清浄化の度を観察したが、15枚ともに全面に汚れが認められた。また洗浄処理において純水浸漬洗浄処理を3槽とし、各槽浸漬時間をそれぞれ100秒としても、紫外線を照射しない場合には被洗浄物の全面に汚れが認められることが多々あった。

この実施例の結果から、紫外線照射処理を行なう本発明の方法によれば、被洗浄物表面上に固着している有機系異物が効果的に除去されており、

すなわち、紫外線を照射する光源として、水銀アークランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、重水ランプ等を用いてもよく、また導入ガスとして、上の実施例で用いたウェットエアの代りにドライエアやオゾン(O₃)等を使用しても良く、さらにパワー、処理時間等も任意に変動させることができる。また酸素等のガスを含有する雰囲気中で紫外線を照射しても良く、この場合には酸素が紫外線照射時にオゾンになって、被洗浄物上に付着している汚れ成分の酸化分解等が促進される。またアルゴン、窒素等の不活性ガスを含有する雰囲気中で紫外線を照射しても良い。照射する紫外線の波長は上の実施例に記したものの以外に任意の波長であってよいが、有機物等の異物を効果的に減少・除去せしめるためには1000~3000Åの波長を有する紫外線を照射することが望ましい。

また上の実施例では、硫酸洗浄に先立って紫外線照射処理を行なったが、本発明の方法において、紫外線照射処理時期はこれに限定されるものでは

なく、硫酸洗浄後で純水洗浄前または純水洗浄後でIPA洗浄前に紫外線照射処理を実施しても良く、また例えば硫酸洗浄前及び硫酸洗浄後で純水洗浄前の如く紫外線照射処理を2回以上行なっても良い。

また上の実施例では、紫外線照射処理後の洗浄処理として、硫酸、純水、IPAによる順次洗浄処理を採用したが、本発明の方法において用いられる洗浄処理はこれに限定されるものではなく、例えば過酸化水素水のみ、IPAのみ、または過酸化水素水とIPAを用いる洗浄処理を採用することができ、例えば過酸化水素水のみまたはIPAのみを用いる洗浄処理においては、過酸化水素水またはIPAによる洗浄前に被洗浄物の紫外線処理が行なわれ、また過酸化水素水とIPAを用いる洗浄処理では、過酸化水素水洗浄前、過酸化水素水洗浄後で純水洗浄前または純水洗浄後でIPA洗浄前の任意の段階に紫外線照射処理が行なわれる。

もちろん被洗浄物の洗浄液中への浸漬洗浄に際

して、洗浄液中に超音波を伝搬させたり、あるいは被洗浄物を揺動させたりすることは任意である。

また洗浄処理として、上述の被洗浄物を洗浄液中に浸漬する方法の代りにスピナー等で被洗浄物を回転させながら洗浄液をスプレーする方法や被洗浄物に加圧（高圧ジェット化）された洗浄液を噴きつける方法などを採用することもできる。

上の実施例では被洗浄物の乾燥処理として、IPA蒸気による蒸気乾燥を採用したが、フロン等の他の蒸気を用いる蒸気乾燥でも良く、またスピン乾燥でも良い。

本発明の方法は、紫外線照射処理を行なわない通常の洗浄方法を実施した結果、異なる種類の洗浄液（例えば硫酸とアルコール）の化学反応による汚れが発生した被洗浄物の再洗浄のためにも有効であり、紫外線照射処理後に洗浄液による再洗浄処理を行なうことによって、通常の条件では除去困難な汚れを除去することが可能である。

〔発明の効果〕

以上詳説したように、本発明の方法はフォトマ

スク、フォトマスクブランク、ガラス基板、半導体基板等、更には光学レンズや眼鏡レンズ等の硬表面を有する物品を効果的に清浄化することを実現するものであり、その工業的意義は極めて多大である。

特許出願人 ホーヤ株式会社

代理人 弁理士 中村 静 男